

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-242994

(43)Date of publication of application : 07.09.1999

(51)Int.Cl. H05B 33/04
H05B 33/10
H05B 33/14

(21)Application number : 10-367914

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 24.12.1998

(72)Inventor : HIMESHIMA YOSHIO
FUJIMORI SHIGEO

(30)Priority

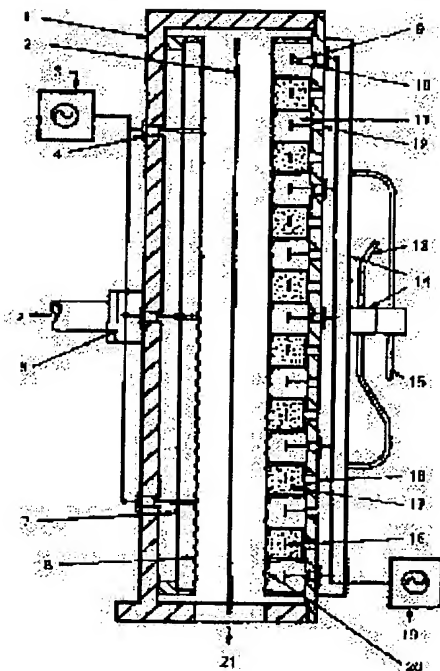
Priority number : 09354758 Priority date : 24.12.1997 Priority country : JP

(54) LIGHT EMITTING ELEMENT AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To stabilize the characteristics of an organic thin film light emitting element for a long time by the help of a protective film formed at room temperature by providing a substance to control the light emission between a positive electrode and a negative electrode and covering an element to emit light by the aid of electric energy with the protective film made by means of a room-temperature reactive plasma CVD method.

SOLUTION: A substance to control light emission between a positive electrode of an ITO or the like and a negative electrode formed from metal such as silver is composed of a luminescent layer alone or its combination with a positive hole transfer layer and/or an electron transfer layer or a combined multilayer structure. For instance, silane cavities 17 and nitrogen cavities 11 connected to a first RF generator 19 are alternately arranged in a first housing of a process chamber 1 where a board 2 is installed at its center, a protective film is deposited by the use of plasma under a nitrogen atmosphere. In addition, plasma from a second RF generator 3 connected to a thermal electron screen 8 surrounds the board. Thereby, a large-sized, uniform, good quality protective film formed from silicon nitride can be provided without heating. A silicon oxide film can be also provided likewise.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-242994

(43) 公開日 平成11年(1999) 9 月 7 日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

H 0 5 B 33/04

H 0 5 B 33/04

33/10

33/10

33/14

33/14

A

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平10-367914

(22) 出願日 平成10年(1998)12月24日

(31) 優先権主張番号 特願平9-354758

(32) 優先日 平 9 (1997)12月24日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 姫島 義夫

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株

式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 藤森 茂雄

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株

式会社滋賀事業場内

(54) 【発明の名称】 発光素子およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】長期間、有機薄膜発光素子を安定に駆動できる保護膜に関する。

【解決手段】陽極と陰極の間に発光を司る物質が存在し、電気エネルギーにより発光する素子であって、室温反応性プラズマCVD法によって作製された保護膜によって被覆されたことを特徴とする発光素子。

【特許請求の範囲】

【請求項1】陽極と陰極の間に発光を司る物質が存在し、電気エネルギーにより発光する素子であって、室温反応性プラズマCVD法によって作製された保護膜によって被覆されたことを特徴とする発光素子。

【請求項2】保護膜が窒化珪素からなることを特徴とする請求項1記載の発光素子。

【請求項3】保護膜が酸化珪素からなることを特徴とする請求項1記載の発光素子。

【請求項4】陽極と陰極の間に発光を司る物質が存在し、電気エネルギーにより発光する素子であって、保護膜を室温反応性プラズマCVD法によって作製することを特徴とする発光素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、電気エネルギーを光に変換できる素子であって、表示素子、フラットパネルディスプレイ、バックライト、照明、インテリア、標識、看板、電子写真機などの分野に利用可能な面状発光体用の発光素子およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】陰極から注入された電子と陽極から注入された正孔が両極に挟まれた有機蛍光体内で再結合する際に発光するという有機積層薄膜発光素子の研究が近年活発に行われるようになってきた。この素子は、薄型、低駆動電圧下での高輝度発光、蛍光材料を選ぶことによる多色発光が特徴である。

【0003】有機積層薄膜素子が高輝度に発光することは、コダック社のC. W. Tangらによって初めて示された(Appl. Phys. Lett. 51 (12) 21, p. 913, 1987)。コダック社の研究グループが提示した有機積層薄膜発光素子の代表的な構成は、ITOガラス基板上に正孔輸送性のジアミン化合物、発光層であり、かつ電子輸送層でもあるトリス(8-ヒドロキシキノリノラト)アルミニウム、そして陰極としてMg:Agを順次設けたものであり、10V程度の駆動電圧で1000cd/m²の緑色発光が可能であった。現在は、上記の素子構成要素の他に発光層と機能分離された電子輸送層を設けているものなど構成を変えているものもあるが、基本的にはコダック社の構成を踏襲している。

【0004】有機積層薄膜発光素子は、優れた特性を持っているが大気中の水分や酸素によってその特性が著しく損なわれるという問題があり、何等かの方法によって素子を保護する必要がある。

【0005】従来知られている保護膜または封止方法として、蒸着法またはスパッタリングで作製された保護膜(特開平4-73886号公報)、五酸化二磷を入れた気密ケースを用いる方法(特開平3-261091号公報)、有機エレクトロルミネセンス媒体と仕事関数4.

0~4.5eVの範囲内にあるヘリウムを充填した気密ケース(特開平4-249092号公報)、光硬化樹脂で封止する方法(特開平4-267097号公報)、低表面張力の溶媒に高分子化合物を溶解する方法(特公平8-21469号公報)、フッ素系高分子膜により被覆する方法(特許2531857号公報、255694号公報1、2597047号公報)、金属硫化物による封止(特開平4-212284号公報)、金属を含む保護膜(特開平5-159881号公報)、陰極のヤング率より小さなヤング率を有する保護膜(特開平6-295788号公報)、光増感剤と被酸化性化合物を分散させた封止膜(特開平7-147189号公報)、封止層/接着層/ガラスからなる加圧基板(特開平7-320865号公報)、防湿性を有する熱可塑性高分子による封止(特開平7-282975号公報)、液状封止材料(特開平7-211456号公報)、気相製膜法で形成された吸湿層/防湿層による封止(特開平7-211455号公報)、超撥水性物質を含有する封止層(特開平7-192867号公報)、有機物と無機物からなる封止層(特開平7-192866号公報)、蒸着重合によって作られた封止層(特開平7-169569号公報)、酸素バリア層と酸素吸収層からなる封止層(特開平7-169567号公報)、炭素または珪素を含有する無機アモルファス保護膜(特開平7-161474号公報)、熱可塑性高分子(特開平8-22891号公報)、ポリ尿素保護膜(特開平8-222368号公報)、透明ガラス基板で封止(特開平8-222369号公報)、ゴム状弾性を持つ封止層(特開平8-236271号公報)、1ppm以下の不活性液体での封止(特開平8-78159号公報)、SiZnOからなる保護膜(特開平8-96955号公報)、Si層とSi層を被覆するカバー膜からなる保護膜(特開平8-96962号公報)、ECR(Electron Cyclotron Resonance)プラズマCVD法(特開平8-111286号公報)、ポリエチレンテレフタレート保護膜(特開平8-124679号公報)、注入口を備えた封止ガラス(特開平8-162270号公報)、ガスバリア性高分子封止層(特開平8-185980号公報)、不活性ガスを封入したフィルム(特開平8-302340号公報)、誘電体と無機層からなるハーメチック・シール(特開平8-306955号公報)、吸着剤を含有する不活性液体による封止(特開平9-35868号公報)など数多くの方法が考案されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかし、従来技術では十分な遮蔽効果がなくて長時間の放置によってダークスポットと呼ばれる非発光部が経時的に広がったり、保護膜を形成するのに300℃以上に基板加熱を行うために、素子を構成する有機物の変質や形態変化が起こって素子特性が低下したり破壊されたりしてしまう。また、

内部応力が残るために素子に悪影響を与えることも問題であった。

【0007】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、陽極と陰極の間に発光を司る物質が存在し、電気エネルギーにより発光する素子であって、室温反応性プラズマCVD法によって作製された保護膜によって被覆することによって前記課題を解決できることを見出し本発明に至った。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明において陽極は、光を取り出すために透明であればよく、その成分としては、インジウム、錫、金、銀、亜鉛、アルミニウム、クロム、ニッケル、酸素、窒素、水素、アルゴン、炭素から選ばれる少なくとも一種の元素からなることが多いが、ヨウ化銅、硫化銅などの無機導電性物質、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアニリンなどの導電性ポリマーなど特に限定されるものでない。本発明において好ましい例としては、酸化錫、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化錫インジウム（ITO）があげられるが、パターンニング加工などを施すディスプレイ用途などにおいては、加工性に優れたITOが特に好適な例としてあげることができるが、表面抵抗を下げたり電圧降下抑制のために少量の銀や金などの金属が含まれていても良く、また、錫、金、銀、亜鉛、インジウム、アルミニウム、クロム、ニッケルをガイド電極として使用することも可能である。中でもクロムはブラックマトリクスとガイド電極の両方の機能を持たせることができることから好適な金属である。透明電極の抵抗は素子の発光に十分な電流が供給できればよいので限定されないが、素子の消費電力の観点からは低抵抗であることが望ましい。例えば300Ω/□以下のITO基板であれば素子電極として機能するが、現在では10Ω/□程度の基板の供給も可能になっていることから、低抵抗品を使用することが特に望ましい。ITOの厚みは抵抗値に合わせて任意に選ぶことができるが、通常100～300nmの間で用いられることが多い。また、ガラス基板はソーダライムガラス、無アルカリガラスなどが用いられ、また厚みも機械的強度を保つのに十分な厚みがあればよいので、0.5mm以上あれば十分である。ガラスの材質については、ガラスからの溶出イオンが少ない方がよいので無アルカリガラスの方が好ましいが、SiO₂などのバリアコートを施したソーダライムガラスも市販されているのでこれを使用できる。ITO膜形成方法は、電子ビーム法、スパッタリング法、化学反応法など特に制限を受けるものではない。

【0009】陰極は、電気伝導性がある電子の注入を実現できるものであれば特に限定されない。具体的には、白金、金、銀、銅、鉄、錫、亜鉛、炭素、パラジウム、クロム、アルミニウム、インジウムなどの金属、ま

たはこれら金属を用いた合金、例えばMg:Ag、Al:Liなどが好ましい例として挙げられる。また、陰極とそれと接する有機層の間に、Li、Na、Mg、Ca、LiF、LiOHなどの物質を介在させてもよい。これらの物質は組合せによって、その存在量が変わるので規定はできないが、比較的少量でも機能する場合が多い。この場合、電極の材質は上記物質を単独で使用しても高い性能を得ることができ、電極の形成の容易さや安定性を考慮すると銀、アルミニウム、インジウムなどが特に好ましい例として挙げることができるが、これらの金属を含む合金を使用することも可能である。これらの電極の作製法も抵抗加熱、電子線、スパッタリング、イオンプレーティング、ペーストのコーティングなど導通を取ることができれば特に制限されない。

【0010】発光を司る物質とは、1)正孔輸送層/発光層、2)正孔輸送層/発光層/電子輸送層、3)発光層/電子輸送層、4)以上の組合せ物質を一層に混合した形態、そして、5)発光層単独のいずれであってもよい。即ち、素子構成としては、上記1)～3)の多層積層構造の他に4)5)のように発光材料単独または発光材料と正孔輸送材料および/または電子輸送材料を含む層を一層設けるだけでもよい。

【0011】正孔輸送層は正孔輸送材料単独で、あるいは正孔輸送材料と高分子結着剤により形成され、正孔輸送材料としてはN,N'-ジフェニル-N,N'-ジ(3-メチルフェニル)-4,4'-ジアミン(TPD)、N,N'-ジフェニル-N,N'-ジ(1-ナフチル)-4,4'-ジアミン(α-NPD)などのトリフェニルアミン類、N-アルキル(例えばN-メチルカルバゾール、N-エチルカルバゾール)またはN-アリルカルバゾール(N-フェニルカルバゾール、N-(3-メチルフェニルカルバゾール)、N-ナフチルカルバゾール)の多量体(特に3、6位で結合された2～5量体)、スチルベン系化合物、ヒドラゾン系化合物、オキサジアゾール誘導体やフタロシアニン誘導体に代表される複素環化合物、ポリマー系では前記単量体を側鎖に有するポリカーボネートやスチレン誘導体、ポリビニルカルバゾール、ポリシランなどが好ましいが特に限定されるものではない。これらの正孔輸送材料は、積層型の素子の場合、単独で正孔輸送層を形成してもよいし、二種類以上を混合または積層してもよい。例えば、ITO透明電極に正孔輸送材料として、まずフタロシアニンを蒸着して続いてTPDを積層した正孔輸送層は素子の性能を安定化するし、ポリビニルカルバゾール中にTPDを分散した正孔輸送層を持つ素子は、電圧耐性が向上する。

【0012】発光材料は主に以前から発光体として知られていたアントラセンやピレン、そして前述のトリス(8-ヒドロキシキノリノラト)アルミニウムや10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリン金属錯体の他にも、例

10

20

30

40

50

例えば、ビススチリルアントラセン誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、クマリン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ジスチリルベンゼン誘導体、ピロロピリジン誘導体、ペリノン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、オキサジアゾール誘導体、チアジアゾロピリジン誘導体、ポリマー系では、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリパラフェニレン誘導体、そして、ポリチオフェン誘導体などが使用できる。また発光層に添加するドーパントとしては、前述のルブレン、キナクリドン誘導体、ジアザインダセン誘導体、フェノキサゾン 660、DCM 10 1、Nile Red、ペリノン、ペリレン、クマリン誘導体などがそのまま使用できる。

【0013】電子輸送材料としては、電界を与えられた電極間において陰極からの電子を効率良く輸送することが必要で、電子注入効率が高く、注入された電子を効率良く輸送することが望ましい。そのためには電子親和力が大きく、しかも電子移動度が大きく、さらに安定性に優れ、トラップとなる不純物が製造時および使用時に発生しにくい物質であることが要求される。このような条件を満たす物質としてトリス（8-ヒドロキシキノリノラト）アルミニウム、ビス（10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリノラト）ベリリウム、2-（4-ビフェニル）-5-（4-tert-ブチルフェニル）-1,3,4-オキサジアゾール（t-BuPBD）などのオキサジアゾール系誘導体、薄膜安定性を向上させたオキサジアゾール二量体系誘導体の1,3-ビス（4-tert-ブチルフェニル-1,3,4-オキサジゾリル）ビフェニレン（OXD-1）、1,3-ビス（4-tert-ブチルフェニル-1,3,4-オキサジゾリル）フェニレン（OXD-7）、トリアゾール系誘導体、フェナントロリン系誘導体などがある。 20

【0014】以上の正孔輸送層、発光層、電子輸送層に用いられる材料は単独で各層を形成することができるが、高分子結着剤としてポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリ（N-ビニルカルバゾール）、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリブタジエン、炭化水素樹脂、ケトン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリサルホン、ポリアミド、エチルセルロース、酢酸ビニル、ABS樹脂、ポリウレタン樹脂などの溶剤可溶性樹脂や、フェノール樹脂、キシレン樹脂、石油樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂などの硬化性樹脂などに分散させて用いることも可能である。

【0015】発光を司る物質の形成方法は、抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着、スパッタリング、分子積層法、コーティング法など特に限定されるものではないが、通常は、抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着が特性面で好ましい。層の厚みは、発光を司る物質の抵抗値にもよるので 50

限定することはできないが、経験的には10～1000 nmの間から選ばれる。

【0016】電気エネルギーとは主に直流電流を指すが、パルス電流や交流電流を用いることも可能である。電流値および電圧値は特に制限はないが、素子の消費電力、寿命を考慮するとできるだけ低いエネルギーで最大の輝度が得られるようにすべきである。

【0017】本発明において透明な電極とは、可視光の光線透過率が30%以上であれば使用に大きな障害はないが、理想的には100%に近い方が好ましい。ITO電極などは80%以上の光線透過率を示すものもあるが、表面抵抗が低いものは光線透過率が低いものが多いので、素子特性とのバランスを取りながら選択する必要がある。基本的には、透明な電極は可視光全域にわたってほぼ同程度の透過率を持つことが好ましい。これはある特定の波長にのみ吸収のある透明電極を使用した場合、実際の発光色が透明電極を透過することによって変化することがあるためである。従って、通常は発光色そのままで使用したいので平均的な透過率が必要となる。但し、色を変えたい場合は積極的に吸収を持たせることも可能であるが、通常はカラーフィルターや干渉フィルターを用いて変色させる方が技術的には容易である。

【0018】この様にして作製された発光素子は、室温反応性プラズマCVD法によって保護膜を形成される。本手法は、PE-CVD(Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition)とも呼ばれるが、従来と大きく異なる点は室温など非常に低温で成膜が出来ることである。図1は、本発明に使用される装置の一例である。図中、基板は二つのハウジングの間に置かれる。第1のハウジングは、プロセスチャンバー1内に反応ガスを導入する役目を果たす。そして、そのハウジングには、図中右側に示されているように窒素とシランが送り込まれるチャンバーが交互に配置されている。シランキャビティー17には、チャンバー内のガスを均一にするためにバッフル18が設置されている。窒素用のキャビティー11にもバッフル10が設置されているが、これは接地されておらず19のRF発生器1に繋がれている。RF発生器1は、窒素雰囲気下プラズマを発生しこれによって保護膜が沈着させられる。第2のハウジングには、基板を包むように発生させるプラズマ用に3のRF発生器2に接続された熱電子スクリーン8が装着されている。この第2のハウジングには、沈着領域に対するフローの促進を図るためにバッフル7が設けてある。

【0019】この方法であると、窒素源としてアンモニアは必要なく高純度窒素気体を使用できる。この方法を用いると水素の導入量が少なく、量論的な窒化珪素が作製できる。それによって、加熱することなく、大面積でも均一性が高く膜質の良いフィルム（保護膜）を得ることが可能になる。製膜温度は特に基板を加熱する必要はなく室温で可能である。ここで室温とは通常大気温度

を示しており、目安として40℃以下、更には30℃未満を言う。但し、必要によっては80℃以下であれば加熱することも可能である。

【0020】また、同様の装置を用いて酸化珪素のフィルムを作製することも可能である。

【0021】本保護膜を形成させるに際して、下地の材料については特に制限はない。通常素子の陰電極の上に形成されることになるので、前記記載の陰電極材料の上にそのまま形成することも可能である。しかし、その他にも前述の発光材料として記載された有機物、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブタジエン、ナイロン、ポリエチレンテレフタレート、テフロン、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデン、ポリイミド、ポリ尿素、ポリウレタン、ポリパラキシレンなどの高分子化合物若しくはオリゴマー、酸化珪素、酸化マグネシウム、フッ化マグネシウム、酸化チタンなどの無機化合物などの少なくとも一種類を介在させてから保護膜を設けることもできるし、逆に保護膜を設けてからこれらの化合物の少なくとも一種からなる膜を形成させてもよい。更に、上記保護法とガラスやステンレスの様な金属を背面板として素子作製基板と樹脂によって貼り合わせる手法とを組み合わせても良い。この時の貼り合わせ樹脂としては、熱硬化性、光硬化性樹脂などを用いることが可能である。代表的な素材として、エポキシ系、アクリル系をあげることが出来るがこれらに限定されるものではない。

【0022】更に、本発明において保護膜を形成する際に下地をクリーニングすることも可能である。一例として酸素プラズマ、アルゴンプラズマ、窒素プラズマはもとより、ハロゲン若しくは三フッ化窒素処理、UV照射、UV-オゾン洗浄が挙げられるが特に限定を受けるものではない。また、保護膜まで真空一貫プロセスで作製し、表面に汚れが付着しないようにして保護膜を作製してもよい。この様に、クリーニングプロセスは、保護膜の密着性や膜質を高くできる場合があるが、特に行わなくても十分な遮蔽性が発現できれば省略することができる。

【0023】

【実施例】以下、実施例および比較例をあげて本発明を説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。

【0024】実施例1

ITOガラス基板を所定の大きさに切り出し、12mm幅のITO帯が残るようにエッチングした。この基板を洗浄した後にUV-オゾン処理を施してから真空蒸着機にセットして 1×10^{-4} Paにまで真空引きした。そしてアルミナを 0.3 nm/秒 で130nm蒸着し、続いてタンタル製クヌーセンセルからトリス(8-ヒドロキシキノリノラト)アルミニウム(III)を同じく 0.3 nm/

秒の速度で100nm蒸着した。真空中で $5 \times 5 \text{ mm}$ 角の素子ができるようにマスクをセットした後、タングステンボートから 0.1 nm/秒 の速度でリチウムを1nm蒸着してから、 0.5 nm/秒 の速度でアルミニウムを150nm蒸着した。続いて、本発明におけるCVD装置中にサンプルを置き減圧にし、プラズマ発生状態に置いてシランガスと窒素を導入して窒化ケイ素 $0.4 \mu\text{m}$ 形成した。この時基板は特に加熱しなかった。素子を大気中1週間放置して発光させたところ、ダークスポットの発生は肉眼では見られず、直流 4 mA/cm^2 の電流密度で発光させたところ 132 cd/cm^2 の発光輝度が得られ、初期の特性と変化なかった。

【0025】実施例2

実施例1と同様にして作製した素子を60℃、相対湿度80%の雰囲気中に1週間放置して発光させたところ、ダークスポットの発生は肉眼では見られず、直流 4 mA/cm^2 の電流密度で発光させたところ 112 cd/cm^2 の発光輝度が得られ、初期特性からの変化は僅かであった。

【0026】実施例3

実施例1においてプラズマCVDによって保護膜を成膜する前に酸素プラズマによって表面洗浄を行った素子を60℃、相対湿度80%の雰囲気中に6日間放置して発光させたところ、ダークスポットの発生は肉眼では見られず、直流 4 mA/cm^2 の電流密度で発光させたところ 108 cd/cm^2 の発光輝度が得られ、初期特性からの変化は僅かであった。

【0027】比較例1

保護膜として200nmの酸化珪素を電子ビーム蒸着で設けた以外は実施例と全く同様に素子を作製し、素子を大気中1週間放置して発光させたところ、発光面積の方が少ない程、ダークスポットが拡がり、直流 4 mA/cm^2 の電流密度で発光させたところ素子面の平均値として 37 cd/cm^2 の発光輝度しか得られなかった。

【0028】

【発明の効果】本発明は、室温で形成でき長期間安定に有機薄膜発光素子の特性を保つことができる保護膜である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明における室温プラズマCVD装置の一例を示す図。

【符号の説明】

- 1 プロセスチャンバー
- 2 基板
- 3 RF発生器2
- 4 RFフィードスルー
- 5 排気口
- 6 スロットバルブ
- 7 バッフル
- 8 熱電子スクリーン

- 9 RFフィードスルー
- 10 ガスバップル電極
- 11 キャビティ
- 12 ガス導入口
- 13 シランガス導入
- 14 ガスマニフォールド
- 15 窒素導入口

- * 16 シランガスキャビティ導入口
- 17 シランキャビティ
- 18 シランガス用バップル
- 19 RF発生器1
- 20 接地スクリーン
- 21 ロードロックへ

*

【図1】

図1

